



(19) **Europäisches Patentamt**  
**European Patent Office**  
**Office européen des brevets**



(11) **EP 1 421 931 A2**

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(43) Date de publication:  
**26.05.2004 Bulletin 2004/22**

(51) Int Cl.7: **A61K 7/42, A61K 7/48**

(21) Numéro de dépôt: **03292516.6**

(22) Date de dépôt: **10.10.2003**

(84) Etats contractants désignés:  
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR**  
**HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**  
 Etats d'extension désignés:  
**AL LT LV MK**

(30) Priorité: **21.11.2002 FR 0214599**

(71) Demandeur: **L'OREAL**  
**75008 Paris (FR)**

(72) Inventeur: **Josso, Martin**  
**75007 Paris (FR)**

(74) Mandataire: **Miszputen, Laurent**  
**L'OREAL - D.I.P.I.**  
**25-29 Quai Aulagnier**  
**92600 Asnières (FR)**

(54) **Composition antisolaire vaporisable à base de microparticules ahériques de silice poreuse et dispositifs de pressurisation la contenant**

(57) La présente invention concerne un dispositif de pressurisation comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition destinée à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elles comprend, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :

- (a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;
- (b) des microparticules sphériques de silice poreuse

et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition.

L'invention concerne l'utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse pour la fabrication d'une composition vaporisable, comprenant dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV, comme agent permettant d'augmenter le facteur de protection solaire (SPF).

**Description**

[0001] La présente invention concerne un dispositif de pressurisation comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition destinée à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elles comprend, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :

- (a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;
- (b) des microparticules sphériques de silice poreuse

10 et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition.

[0002] On sait que les radiations lumineuses de longueurs d'onde comprises entre 280 nm et 400 nm permettent le brunissement de l'épiderme humain et que les rayons de longueurs d'onde comprises entre 280 et 320 nm, connus sous la dénomination d'UV-B, provoquent des érythèmes et des brûlures cutanées qui peuvent nuire au développement du bronzage naturel; ce rayonnement UV-B doit donc être filtré.

[0003] On sait également que les rayons UV-A, de longueurs d'onde comprises entre 320 et 400 nm, qui provoquent le brunissement de la peau, sont susceptibles d'induire une altération de celle-ci, notamment dans le cas d'une peau sensible ou d'une peau continuellement exposée au rayonnement solaire. Les rayons UV-A provoquent en particulier une perte d'élasticité de la peau et l'apparition de rides conduisant à un vieillissement prématûr. Ils favorisent le déclenchement de la réaction érythémateuse ou amplifient cette réaction chez certains sujets et peuvent même être à l'origine de réactions phototoxiques ou photo-allergiques. Il est donc souhaitable de filtrer aussi le rayonnement UV-A.

[0004] De nombreuses compositions cosmétiques destinées à la photoprotection (UV-A et/ou UV-B) de la peau ont été proposées à ce jour.

[0005] Ces compositions anti-solaires se présentent assez souvent sous la forme d'une émulsion de type huile-dans-eau (c'est à dire un support cosmétiquement acceptable constitué d'une phase continue dispersante aqueuse et d'une phase discontinue dispersée huileuse) qui contient, à des concentrations diverses, un ou plusieurs filtres organiques classiques, lipophiles et/ou hydrophiles, capables d'absorber sélectivement les rayonnements UV nocifs, ces filtres (et leurs quantités) étant sélectionnés en fonction du facteur de protection solaire recherché, le facteur de protection solaire (FPS) s'exprimant mathématiquement par le rapport de la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythémato-gène avec le filtre UV sur la dose de rayonnement UV nécessaire pour atteindre le seuil érythémato-gène sans filtre UV.

[0006] Aussi, il existe un besoin croissant de produits solaires ayant un indice de protection élevé. Les indices de protection élevés peuvent être atteints en incorporant plus de filtres à des concentrations élevées. Ceci n'est pas toujours réalisable dans la mesure où l'addition de quantités importantes de filtres augmente considérablement le coût des formulations solaires et les risques d'irritation de la peau.

[0007] Les produits solaires présentés sous forme de spray sont de plus en plus recherchés par les consommateurs, à cause de leur facilité d'utilisation et de leur agrément cosmétique.

[0008] A la différence des laits et des crèmes solaires classiques, il est particulièrement difficile d'obtenir des compositions solaires sous forme de spray ayant un indice de protection élevé.

[0009] Or, à la suite d'importantes recherches menées dans le domaine de la photoprotection évoqué ci-dessus, la 40 Demanderesse a découvert de manière surprenante que l'utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse dans un dispositif de pressurisation contenant une composition contenant au moins un système filtrant les radiations UV, il était possible d'obtenir une composition antisolaire ayant des indices de protection supérieurs à ceux qui peuvent être obtenus avec le même système photoprotecteur seul.

[0010] Cette découverte est à la base de la présente invention.

[0011] Ainsi, conformément à un premier objet de la présente invention, il est proposé un dispositif de pressurisation comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition destinée à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elles comprend, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :

- 50 (a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;
- (b) des microparticules sphériques de silice poreuse

et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition.

[0012] Selon l'invention, on entend désigner de manière générale par système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV, tout composé ou toute association de composés qui, par des mécanismes connus en soi d'absorption et/ou de réflexion et/ou diffusion du rayonnement UV-A et/ou UV-B, permet d'empêcher, ou du moins limiter, la mise en contact dudit rayonnement avec une surface (peau, cheveux,) sur laquelle ce ou ces composés ont été appliqués. En d'autres termes, ces composés peuvent être des filtres organiques photoprotecteurs absorbeurs d'UV ou des (nano)

5 pigments minéraux diffuseurs et/ou réflecteurs d'UV, ainsi que leurs mélanges.

[0013] Un autre objet encore de la présente invention réside dans l'utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse une composition vaporisable comprenant dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV, comme agent permettant d'augmenter le facteur de protection solaire (SPF).

[0014] Selon l'invention, on entend désigner de manière générale par "composition vaporisable", toute composition susceptible de produire sous pression dans un dispositif approprié de fines particules.

[0015] D'autres caractéristiques, aspects et avantages de la présente invention apparaîtront à la lecture de la description détaillée qui va suivre.

10 [0016] Les microparticules sphériques de silice poreuse conformes à l'invention ont de préférence une taille moyenne de particule allant de 0,5 à 20 µm et plus particulièrement de 3 à 15 µm.

[0017] Elles ont de préférence une surface spécifique allant de 50 à 1000 m<sup>2</sup>/g et plus particulièrement de 150 à 800 m<sup>2</sup>/g.

[0018] Elles ont de préférence un volume poreux spécifique allant de 0,5 à 5 ml/g et plus particulièrement de 1 à 2 ml/g

15 [0019] A titre d'exemple de microbilles de silice poreuse, on peut utiliser les produits commerciaux suivants :

Silica Beads SB 150 de Myoshi

Sunsphere H-51 de Asahi Glass

Sunsil 130 de Sunjin.

20 Spherica P-1500 de Ikeda Corporation

Sylosphere de Fuji Silysia

25 [0020] Les microparticules sphériques de silice poreuse conformes à la présente invention sont utilisées dans les compositions conformes à l'invention à des concentrations allant de préférence de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et plus particulièrement de 0,2 à 5% en poids.

[0021] Selon l'invention, le système photoprotecteur peut être constitué par un ou plusieurs filtres organiques et/ou un ou plusieurs (nano)pigments minéraux.

30 [0022] Les filtres organiques sont notamment choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine tels que ceux décrits dans les demandes de brevet US 4367390, EP863145, EP517104, EP570838, EP796851, EP775698, EP878469, EP933376, EP507691, EP507692, EP790243, EP944624 ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de (β,β-diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle tels que décrits dans les brevets EP669323 et US 2,463,264; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) tels que décrits dans les demandes US 5,237,071, US 5,166,355, GB2303549, DE 197 26 184 et EP893119 ; les dérivés de benzoxazole tels que décrits dans les demandes de brevet EP0832642, EP1027883, EP1300137 et DE10162844 ; les polymères filtres et silicones filtres tels que ceux décrits notamment dans la demande WO-93/04665 ; les dimères dérivés d'α-alkylstyrène tels que ceux décrits dans la demande de brevet DE19855649 ; les 4,4-diarylbutadiènes tels que décrits dans les demandes EP0967200, DE19746654, DE19755649, EP-A-1008586, EP1133980 et EP133981 et leurs mélanges.

40 [0023] Comme exemples de filtres organiques actifs dans l'UV-A et/ou l'UV-B, on peut citer désignés ci-dessus sous leur nom INCI :

45 Dérivés de l'acide para-aminobenzoïque :

[0024]

50 PABA,

Ethyl PABA,

Ethyl Dihydroxypropyl PABA,

Ethylhexyl Diméthyl PABA vendu notamment sous le nom « ESCALOL 507 » par ISP,

Glyceryl PABA,

PEG-25 PABA vendu sous le nom « UVINUL P25 » par BASF,

Dérivés salicyliques :

[0025]

5 Homosalate vendu sous le nom « Eusolex HMS » par Rona/EM Industries,  
Ethylhexyl Salicylate vendu sous le nom « NEO HELIOPAN OS » par Haarmann et REIMER,  
Dipropyléneglycol Salicylate vendu sous le nom « DIPSAL » par SCHER,  
TEA Salicylate, vendu sous le nom « NEO HELIOPAN TS » par Haarmann et REIMER,

10 Dérivés du dibenzoylméthane :

[0026]

15 Butyl Methoxydibenzoylmethane vendu notamment sous le nom commercial « PARSON 1789 » par HOFFMANN  
LAROCHE,  
Isopropyl Dibenzoylmethane,

Dérivés cinnamiques :

20 [0027]

Ethylhexyl Methoxycinnamate vendu notamment sous le nom commercial « PARSON MCX » par HOFFMANN  
LAROCHE,  
Isopropyl Methoxy cinnamate,  
25 Isoamyl Methoxy cinnamate vendu sous le nom commercial « NEO HELIOPAN E 1000 » par HAARMANN et  
REIMER,  
Cinoxate,  
DEA Methoxycinnamate,

30 - Diisopropyl Methylcinnamate,

Glyceryl Ethylhexanoate Dimethoxycinnamate

Dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate:

[0028]

35 Octocrylene vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N539 » par BASF,  
Etocrylene, vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL N35 » par BASF,

Dérivés de la benzophénone :

[0029]

45 Benzophenone-1 vendu sous le nom commercial « UVINUL 400 » par BASF,  
Benzophenone-2 vendu sous le nom commercial « UVINUL D50 » par BASF  
Benzophenone-3 ou Oxybenzone, vendu sous le nom commercial « UVINUL M40 » par BASF,  
Benzophenone-4 vendu sous le nom commercial « UVINUL MS40 » par BASF,  
50 Benzophenone-5  
Benzophenone-6 vendu sous le nom commercial « Helisorb 11 » par Norquay  
Benzophenone-8 vendu sous le nom commercial « Spectra-Sorb UV-24 » par American Cyanamid  
Benzophenone-9 vendu sous le nom commercial « UVINUL DS-49 » par BASF,  
Benzophenone-12,  
le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle

55

Dérivés du benzylidène camphre :

[0030]

5 3-Benzylidene camphor fabriqué sous le nom « MEXORYL SD » par CHIMEX,  
4-Methylbenzylidene camphor vendu sous le nom « EUSOLEX 6300 » par MERCK,  
Benzylidene Camphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SL » par CHIMEX,  
Camphor Benzalkonium Methosulfate fabriqué sous le nom « MEXORYL SO » par CHIMEX,  
10 - Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid fabriqué sous le nom « MEXORYL SX » par CHIMEX,  
Polyacrylamidomethyl Benzylidene Camphor fabriqué sous le nom « MESORYL SW » par CHIMEX,

Dérivés de benzimidazole :

[0031]

15 Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid vendu notamment sous le nom commercial « EUSOLEX 232 » par MERCK,  
20 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN  
AP » par Haarmann et REIMER,

Dérivés de triazine :

[0032]

25 Anisotriazine vendu sous le nom commercial « TINOSORB S » par CIBA SPECIALTY CHEMICALS  
Ethylhexyl triazole vendu notamment sous le nom commercial « UVINUL T150 » par BASF,  
30 Diethylhexyl Butamido Triazole vendu sous le nom commercial « UVASORB HEB » par SIGMA 3V  
la 2,4,6- tris-(4' amino-benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine.

Dérivés de benzotriazole :

[0033]

35 Drometrizole Trisiloxane vendu sous le nom « Silatrizole » par RHODIA CHIMIE , Méthylène bis-Benzotriazolyl  
Tetramethylbutylphénol, vendu sous forme solide sous le nom commercial « MIXXIM BB/100 » par FAIRMOUNT  
CHEMICAL ou sous forme micronisé en dispersion aqueuse sous le nom commercial « TINOSORB M » par CIBA  
SPECIALTY CHEMICALS,

40 Dérivés anthraniliques :

[0034]

45 Menthyl anthranilate vendu sous le nom commercial commercial « NEO HELIOPAN MA » par Haarmann et REIMER,

Dérivés d'imidazolines :

50 [0035] Ethylhexyl Dimethoxybenzylidene Dioxoimidazoline Propionate,

Dérivés de benzalmalonate :

[0036]

55 Polyorganosiloxane à fonctions benzalmalonate vendu sous la dénomination commerciale « PARSOL SLX » par  
HOFFMANN LAROCHE

Dérivés de 4,4-diarylbutadiène :**[0037]**

5 - 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène

Dérivés de benzoxazole :**[0038]**

10 2,4-bis-[5-1 (diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1, 3,5-triazine vendu sous le nom Uvasorb K2A par Sigma 3V ;

et leurs mélanges.

15 [0039] Les filtres organiques plus particulièrement préférés sont choisis parmi les composés suivants :

Ethylhexyl Salicylate,  
 Ethylhexyl Methoxycinnamate  
 Octocrylene,  
 20 Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,  
 Benzophenone-3,  
 Benzophenone-4,  
 Benzophenone-5,  
 le 2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle  
 25 4-Methylbenzylidene camphor,  
 Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,  
 Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,  
 la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine  
 30 Anisotriazine,  
 Ethylhexyl triazole,  
 Diethylhexyl Butamido Triazole,  
 Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol  
 Drometrizole Trisiloxane  
 35 Polysilicone-15  
 1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène  
 2,4-bis-[5-1 (diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine et leurs mélanges.

40 [0040] Les filtres inorganiques sont choisis parmi des pigments ou bien encore des nanopigments (taille moyenne des particules primaires: généralement entre 5 nm et 100 nm, de préférence entre 10 nm et 50 nm) d'oxydes métalliques enrobés ou non comme par exemple des nanopigments d'oxyde de titane (amorphe ou cristallisé sous forme rutile et/ou anatase), de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium qui sont tous des agents photoprotecteurs UV bien connus en soi. Des agents d'enrobage classiques sont par ailleurs l'alumine et/ou le stéarate d'aluminium. De tels nanopigments d'oxydes métalliques, enrobés ou non enrobés, sont en particulier décrits dans les demandes de brevets EP518772 et EP518773.

45 [0041] Le système photoprotecteur selon l'invention est généralement présent dans les compositions selon l'invention à une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids et de préférence de 0,5 à 15 % , en poids, par rapport au poids total de la composition.

50 [0042] Les compositions vaporisables conformes à l'invention sont appliquées sur la peau ou les cheveux sous forme de fines particules au moyen de dispositifs de pressurisation. Les dispositifs conformes à l'invention sont bien connus de l'homme de l'art et comprennent les pompes non-aérosols ou "atomiseurs", les récipients aérosols comprenant un propulseur ainsi que les pompes aérosols utilisant l'air comprimé comme propulseur. Ces derniers sont décrits dans les brevets US 4,077,441 et US 4,850,517 (faisant partie intégrante du contenu de la description).

55 [0043] Les compositions conditionnées en aérosol conformes à l'invention contiennent en général des agents propulseurs conventionnels tels que par exemple les composés hydrofluorés le dichlorodifluorométhane, le difluoroéthane, le diméthyléther, l'isobutane, le n-butane, le propane, le trichlorofluorométhane. Ils sont présents de préférence dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

[0044] Les compositions selon l'invention peuvent également contenir des agents de bronzage et/ou de brunissement

artificiels de la peau (agents autobronzants).

[0045] Les agents autobronzants sont généralement choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés tels que par exemple l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones telles que décrites dans la demande de brevet FR 2 466 492 et WO 97/35842, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones telles que décrites dans la demande de brevet EP 903 342. On utilisera de préférence la DHA.

[0046] La DHA peut être utilisée sous forme libre et/ou encapsulée par exemple dans des vésicules lipidiques telle que des liposomes, notamment décrits dans la demande WO 97/25970.

[0047] Les agents autobronzants mono ou polycarbonylés sont généralement présents dans les compositions selon l'invention dans des proportions allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition

[0048] Les compositions de l'invention peuvent comprendre en outre des adjutants cosmétiques classiques notamment choisis parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les bactéricides et/ou les absorbeurs d'odeur, les agents alcalinisants ou acidifiants, les tensio-actifs, les émulsionnants, les anti radicaux libres, les antioxydants, les vitamines comme les vitamines E et C, les  $\alpha$ -hydroxyacides ou tout autre ingrédient habituellement utilisé en cosmétique, en particulier pour la fabrication de compositions antisolaires aqueuses vaporisables.

[0049] Les corps gras peuvent être constitués par une huile ou une cire ou leurs mélanges, et ils comprennent également les acides gras, les alcools gras et les esters d'acides gras. Les huiles peuvent être choisies parmi les huiles animales, végétales, minérales ou de synthèse et notamment parmi l'huile de vaseline, l'huile de paraffine, les huiles de silicone, volatiles ou non, les isoparaffines, les polyoléfines, les huiles fluorées et perfluorées. De même, les cires peuvent être choisies parmi les cires animales, fossiles, végétales, minérales ou de synthèse connues en soi.

[0050] Parmi les solvants organiques, on peut citer les alcools et polyols inférieurs.

[0051] Les épaississants peuvent être choisis notamment parmi les polymères acryliques réticulés comme les Carbomer, les polymères réticulés acrylates/C10-C30alkylacrylates du type Pemulen ou le polyacrylate-3 vendu sous le nom VISCOPHOBE DB 1000 par Amerchol ; les polyacrylamides tels que l'émulsion polyacrylamide, C13-C14 isoparaffine et laureth-7 vendue sous le nom SEPIGEL 305 par SEPPIC, les homopolymères ou copolymères d'AMPS tel l'HOSTACERIN AMPS vendu par CLARIANT, les gommes de guar et celluloses modifiées ou non telles que la gomme de guar hydroxypropylée, la méthylhydroxyéthylcellulose et l'hydroxypropylméthyl cellulose, la gomme de xanthane, les silices nanométriques de type Aerosil.

[0052] Les agents émulsionnants ou stabilisants d'émulsions peuvent être choisis parmi les tensioactifs non ioniques, anioniques ou cationiques. Parmi les stabilisants d'émulsion, on utilisera plus particulièrement les polymères d'acide isophthalique ou d'acide sulfoisophthalique, et en particulier les copolymères de phtalate / sulfoisophthalate / glycol (par exemple diéthylèneglycol / Phtalate / isophthalate / 1,4-cyclohexane-diméthanol) vendus sous les dénominations "Eastman AQ polymer" (AQ35S, AQ38S, AQ55S, AQ48 Ultra) par la société Eastman Chemical.

[0053] Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir le ou les éventuels composés complémentaires cités ci-dessus et/ou leurs quantités de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à l'association [système photoprotecteur + microbilles de silice poreuse] conforme à l'invention ne soit pas, ou substantiellement pas, altérée par la ou les adjonctions envisagées.

[0054] Les compositions concernées par l'invention peuvent être préparées selon les techniques bien connues de l'homme de l'art, destinées à la préparation des formulations vaporisables.

[0055] Les compositions selon l'invention se présentent de préférence sous forme d'émulsion, simple ou complexe (H/E, E/H, H/E/H ou E/H/E) telle qu'une crème, un lait et plus particulièrement sous la forme d'une lotion.

[0056] Plus préférentiellement, les compositions selon l'invention se présentent sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

[0057] Lorsqu'il s'agit d'une émulsion, la phase aqueuse de celle-ci peut comprendre une dispersion vésiculaire non ionique préparée selon des procédés connus (Bangham, Standish and Watkins. J. Mol. Biol. 13, 238 (1965), FR 2 315 991 et FR 2 416 008).

[0058] Des exemples concrets, mais nullement limitatifs, illustrant l'invention, vont maintenant être donnés.

[0059] Dans tous les exemples qui suivent, les quantités sont exprimées en % de poids par rapport au poids total de la composition.

#### EXEMPLE 1 :

55

[0060] On a préparé une formulation antisolaire A selon l'invention susceptible d'être conditionnée dans un spray non-aérosol ou aérosol et d'être distribuée sous forme de fines particules.

Formulation A		Quantité % en poids
5	Octocrylene (UVINUL N539)	10
	Ethylhexyl triazole (UVINUL T150)	1
	Drometrizole trisiloxane (MEXORYL XL)	3
	Butyl methoxydibenzoylméthane (Parsol 1789)	3
10	Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid (MEXORYL SX)	0.5
	Titanium dioxide	5
	C <sub>12</sub> -C <sub>15</sub> alkyl benzoate	6
15	Huile de jojoba	1
	Beurre de Karité	1
	Cyclohexasiloxane (DC Fluid 246 de Dow Corning)	5
	Glycérine	6
20	Propylèneglycol	6
	Microbilles de silice poreuse (Silica Beads SB 150 de Myoshi)	1
	Copolymère de Diglycol/Cyclohexanedimethanol/isophthalates/Sulfoisophtal ates (AQ 38S de EASTMAN)	1
25	Polyacrylate-3 en émulsion à 25% (VISCOPOBE DB 1000 de Amerchol)	0.5
	Mélange de tocophérols naturels et huile de soja	0.2
	Triéthanolamine	qs
30	Conservateurs	qs
	Eau	qsp 100

[0061] On a ensuite préparé une formulation antisolaire B comparative, de même support que formulation A mais ne contenant pas de microbilles de silice poreuse.

[0062] Pour chacune des compositions A et B, on a ensuite déterminé le facteur de protection solaire (SPF) qui lui était attaché. Celui-ci a été déterminé en utilisant la méthode *in vitro* décrite par B.L. DIFFEY et al. dans *J. Soc. Cosmet. Chem.* 40-127-133 (1989) ; cette méthode consiste à déterminer les facteurs de protection monochromatiques dans une gamme de longueurs d'onde de 290 à 400 nm et à calculer à partir de ceux-ci le facteur de protection solaire selon une équation mathématique donnée. La mesure a été réalisée avec un pas de 1 nm sur un appareil UV-1000S de la société Labsphere, 2 mg/cm<sup>2</sup>.de produit étant étalé sur ruban Transpore®.

[0063] Les résultats (valeur moyenne correspondant à cinq essais) sont regroupés dans le tableau (I) ci-dessous :

Tableau (I) :

45	Composition	A (invention) avec microbilles de silice poreuse	B (hors invention) sans microbille de silice poreuse
	SPF moyen (écart type)	21.5 (2.6)	15.5 (2.8)

50 [0064] Ces résultats montrent clairement que l'ajout dans un support vaporisable de microparticules sphériques de silice poreuse à un système photoprotecteur constitué d'octocrylene, de Butyl methoxydibenzoylméthane, d'éthylhexyl triazole, de Drometrizole trisiloxane, de Terephthalylidene dicamphor sulfonic acid et de nanopigments de TiO<sub>2</sub>, permet d'augmenter significativement son facteur de protection solaire.

**Revendications**

5 1. Dispositif comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition destinée à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition, **caractérisé par le fait que** ladite composition comprend, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :

(a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;  
 (b) des microparticules sphériques de silice poreuse.

10 2. Dispositif selon la revendication 1, où les microparticules sphériques de silice poreuse ont une taille moyenne de particule allant de 0,5 à 20 µm et plus particulièrement de 3 à 15 µm.

15 3. Dispositif selon la revendication 1 ou 2, où les microparticules sphériques de silice poreuse ont une surface spécifique allant de 50 à 1000 m<sup>2</sup>/g et plus particulièrement de 150 à 800 m<sup>2</sup>/g.

20 4. Dispositif selon la revendication 1 à 3, où les microparticules sphériques de silice poreuse ont un volume poreux spécifique allant de 0,5 à 5 ml/g et plus particulièrement de 1 à 2 ml/g.

25 5. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, où les microparticules sphériques de silice poreuse sont présentes dans la composition à des concentrations allant de préférence de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition et plus particulièrement de 0,2 à 5% en poids.

6. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, où le système photoprotecteur est constitué par un ou plusieurs filtres organiques et/ou un ou plusieurs (nano)pigments minéraux.

30 7. Dispositif selon la revendication 6, où les filtres organiques sont choisis parmi les anthranilates ; les dérivés cinnamiques ; les dérivés de dibenzoylméthane ; les dérivés salicyliques, les dérivés du camphre ; les dérivés de triazine ; les dérivés de la benzophénone ; les dérivés de  $\beta,\beta$ -diphénylacrylate ; les dérivés de benzotriazole ; les dérivés de benzalmalonate ; les dérivés de benzimidazole ; les imidazolines ; les dérivés bis-benzoazolyle ; les dérivés de l'acide p-aminobenzoïque (PABA) ; les dérivés de méthylène bis-(hydroxyphényl benzotriazole) ; les dérivés de benzoxazole ; les polymères filtres et silicones filtres ; les dimères dérivés d' $\alpha$ -alkylstyrene ; les 4,4-dialybutadiènes et leurs mélanges.

35 8. Dispositif selon la revendication 7, où les filtres organiques sont choisis parmi Ethylhexyl Salicylate, Ethylhexyl Methoxycinnamate

Octocrylene,

Phenylbenzimidazole Sulfonic Acid,

Benzophenone-3,

Benzophenone-4,

Benzophenone-5,

2-(4-diéthylamino-2-hydroxybenzoyl)-benzoate de n-hexyle

4-Methylbenzylidene camphor,

Terephthalylidene Dicamphor Sulfonic Acid,

Disodium Phenyl Dibenzimidazole Tetra-sulfonate,

la 2,4,6-tris-(4'-amino benzalmalonate de diisobutyle)-s-triazine

Anisotriazine,

Ethylhexyl triazole,

Diethylhexyl Butamido Triazole,

Méthylène bis-Benzotriazolyl Tetramethylbutylphénol

Drometrizole Trisiloxane

Polysilicone-15

1,1-dicarboxy (2,2'-diméthyl-propyl)-4,4-diphénylbutadiène

2,4-bis-[5-1 (diméthylpropyl)benzoxazol-2-yl-(4-phenyl)-imino]-6-(2-ethylhexyl)-imino-1,3,5-triazine et leurs mélanges.

9. Dispositif selon la revendication 6, où les pigments ou les nanopigments sont choisis parmi les oxydes métalliques enrobés ou non.

10. Dispositif selon la revendication 9, où le ou les agents filtrant les radiations UV minéraux sont choisis parmi les nanopigments d'oxyde de titane, de fer, de zinc, de zirconium ou de cérium, enrobés ou non.

5 11. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, où le système photoprotecteur est présent à une teneur allant de 0,1 % à 30 % en poids et de préférence de 0,5 à 15 %, en poids, par rapport au poids total de la composition.

10 12. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 11, **caractérisé par le fait que** la composition comprend en plus au moins un agent propulseur.

15 13. Dispositif selon la revendication 12, où le ou les agents propulseurs sont présents dans des quantités allant de 15 à 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, **caractérisée par le fait que** la composition contient en plus au moins un agent autobronzant.

15 15. Dispositif selon la revendication 14, où le ou les agents autobronzants sont choisis parmi les composés mono ou polycarbonylés.

20 16. Dispositif selon la revendication 15, où le ou les agents autobronzants sont choisis parmi l'isatine, l'alloxane, la ninhydrine, le glycéraldéhyde, l'aldéhyde mésotartrique, la glutaraldéhyde, l'érythrulose, les dérivés de pyrazolin-4,5-diones, la dihydroxyacétone (DHA), les dérivés de 4,4-dihydroxypyrazolin-5-ones.

25 17. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 14 à 16, où l'agent autobronzant est la dihydroxyacétone.

18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, où l'agent ou les agents autobronzants sont présents dans des proportions allant de 0,1 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition, et de préférence de 0,2 à 8% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 19. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, où la composition contient en outre au moins un adjuvant cosmétique choisi parmi les corps gras, les solvants organiques, les épaississants, les adoucissants, les opacifiants, les stabilisants, les émollients, les agents anti-mousse, les agents hydratants, les parfums, les conservateurs, les polymères, les charges, les séquestrants, les bactéricides et/ou les absorbeurs d'odeur, les agents alcalinisants ou acidifiants, les tensio-actifs, les émulsionnants, les anti radicaux libres, les antioxydants, les vitamines comme les vitamines E et C, les  $\alpha$ -hydroxyacides.

35 20. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 19, où la composition contient en outre au moins un polymère d'acide isophthalique ou d'acide sulfoisophthalique.

40 21. Dispositif selon la revendication 19, où ledit polymère d'acide isophthalique ou d'acide sulfoisophthalique est un copolymère de phtalate / sulfoisophthalate / glycol et plus particulièrement un copolymère de diéthylèneglycol / Phtalate / isophthalate / 1,4-cyclohexane-diméthanol.

45 22. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 21, **caractérisé par le fait que** la composition se présente sous forme d'émulsion, simple ou complexe.

23. Dispositif selon la revendication 22, **caractérisée par le fait caractérisé par le fait que** la composition se présente sous la forme d'une émulsion huile-dans-eau ou eau-dans-huile.

50 24. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, **caractérisé par le fait qu'il s'agit d'une pompe non-aérosol.**

25. Dispositif selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, **caractérisé par le fait qu'il s'agit d'un récipient aérosol ou d'une pompe aérosol.**

55 26. Utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse pour la fabrication d'une composition vaporisable, comprenant dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV tel que défini dans l'une des revendications précédentes, comme agent permettant d'aug-

**EP 1 421 931 A2**

menter le facteur de protection solaire (SPF).

**5**

**10**

**15**

**20**

**25**

**30**

**35**

**40**

**45**

**50**

**55**





(19)

Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11)

EP 1 421 931 A3

(12)

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

(88) Date de publication A3:  
03.11.2004 Bulletin 2004/45

(51) Int Cl.7: A61K 7/42, A61K 7/48

(43) Date de publication A2:  
26.05.2004 Bulletin 2004/22

(21) Numéro de dépôt: 03292516.6

(22) Date de dépôt: 10.10.2003

(84) Etats contractants désignés:  
AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR  
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR  
Etats d'extension désignés:  
AL LT LV MK

(30) Priorité: 21.11.2002 FR 0214599

(71) Demandeur: L'OREAL  
75008 Paris (FR)

(72) Inventeur: Josso, Martin  
75007 Paris (FR)

(74) Mandataire: Miszputen, Laurent  
L'OREAL - D.I.P.I.  
25-29 Quai Aulagnier  
92600 Asnières (FR)

(54) **Composition antisolaire vaporisable à base de microparticules ahériques de silice poreuse et dispositifs de pressurisation la contenant**

(57) La présente invention concerne un dispositif de pressurisation comprenant au moins (A) un réservoir contenant au moins une composition destinée à la protection de la peau et/ou des cheveux contre le rayonnement ultraviolet, caractérisée par le fait qu'elles comprend, dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins :

- (a) un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV ;
- (b) des microparticules sphériques de silice poreuse

et (B) des moyens permettant de mettre sous pression ladite composition.

L'invention concerne l'utilisation de microparticules sphériques de silice poreuse pour la fabrication d'une composition vaporisable, comprenant dans un support aqueux cosmétiquement acceptable au moins un système photoprotecteur capable de filtrer le rayonnement UV, comme agent permettant d'augmenter le facteur de protection solaire (SPF).

EP 1 421 931 A3



Office européen  
des brevets

## RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE

Numéro de la demande  
EP 03 29 2516

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.7)						
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée							
X	US 6 258 857 B1 (K. IIJIMA ET AL.) 10 juillet 2001 (2001-07-10)	1-8,11, 12,19, 22-25	A61K7/42 A61K7/48						
Y	* colonne 7, ligne 15 - ligne 28; revendications; exemple 5 *	26							
A	US 6 004 567 A (P. MARCHI-LEMANN ET AL.) 21 décembre 1999 (1999-12-21)	1-25							
Y	* colonne 4, ligne 19 - ligne 31; revendications; exemple 9; tableau 1 *	26							
A	US 2001/036466 A1 (V. ROULIER ET AL.) 1 novembre 2001 (2001-11-01) * passages 0006, 0058, 0096 ** revendications 15-20,25 *	1-25							
A	EP 0 968 703 A (OREAL) 5 janvier 2000 (2000-01-05) * passages 0003, 0004, 0011, 0017, 0018 ** exemple 5 *	1-25							
A	EP 0 679 382 A (AJINOMOTO KK ET AL.) 2 novembre 1995 (1995-11-02) * page 2, ligne 52 - page 3, ligne 22 * * page 5, ligne 7 - ligne 15; revendications; exemples *	1-25	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.7) A61K						
A	US 6 171 602 B1 (F. ROMAN) 9 janvier 2001 (2001-01-09) * colonne 3, ligne 22 - ligne 27; revendications 1,10-12; exemples *	1-25							
A	US 5 939 079 A (I. LE ROYER ET AL.) 17 août 1999 (1999-08-17) * colonne 4, ligne 42 - ligne 44; revendications *	1-25							
<p>Le présent rapport a été établi pour toutes les revendications</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 33%;">Lieu de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Date d'achèvement de la recherche</td> <td style="width: 33%;">Examinateur</td> </tr> <tr> <td>Berlin</td> <td>3 septembre 2004</td> <td>Boeker, R</td> </tr> </table>				Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	Berlin	3 septembre 2004	Boeker, R
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur							
Berlin	3 septembre 2004	Boeker, R							
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : l'inspiration ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons P : membre de la même famille, document correspondant							
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrête-plan technologique O : divulgation non-écrite P : document intercalaire									

**REVENDICATIONS DONNANT LIEU AU PAIEMENT DE TAXES**

La présente demande de brevet européen comportait lors de son dépôt plus de dix revendications

Une partie seulement des taxes de revendication ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les dix premières revendications ainsi que pour celles pour lesquelles les taxes de revendication ont été acquittées, à savoir les revendication(s):

Aucune taxe de revendication n'ayant été acquittée dans les délais prescrits, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les dix premières revendications.

**ABSENCE D'UNITE D'INVENTION**

La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir:

**voir feuille supplémentaire B**

Toutes les nouvelles taxes de recherche ayant été acquittées dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour toutes les revendications.

Comme toutes les recherches portant sur les revendications qui s'y prêtaient ont pu être effectuées sans effort particulier justifiant une taxe additionnelle, la division de la recherche n'a sollicité le paiement d'aucune taxe de cette nature.

Une partie seulement des nouvelles taxes de recherche ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties qui se rapportent aux inventions pour lesquelles les taxes de recherche ont été acquittées, à savoir les revendications:

Aucune nouvelle taxe de recherche n'ayant été acquittée dans les délais impartis, le présent rapport de recherche européenne a été établi pour les parties de la demande de brevet européen qui se rapportent à l'invention mentionnée en premier lieu dans les revendications, à savoir les revendications:



La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen ne satisfait pas à l'exigence relative à l'unité d'invention et concerne plusieurs inventions ou pluralités d'inventions, à savoir :

1. revendications: 1-25

Dispositif comprennant  
(A) un réservoir contenant une composition (aqueux, photoprotecteur, microparticules de silice poreuse)  
(B) des moyen pour mettre sous pression ladite composition

---

2. revendication: 26

Utilisation de microparticules de silice poreuse pour la fabrication d'une composition vaporisable (aqueux, photoprotecteur, microparticules de silice poreuse) pour augmenter le facteur de protection solaire

---

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 29 2516

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-09-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
US 6258857	B1	10-07-2001	AUCUN		
US 6004567	A	21-12-1999	FR FR DE DE EP ES JP JP US	2746301 A1 2746302 A1 69700139 D1 69700139 T2 0796612 A1 2132999 T3 2954068 B2 10007520 A 6132745 A	26-09-1997 26-09-1997 22-04-1999 01-07-1999 24-09-1997 16-08-1999 27-09-1999 13-01-1998 17-10-2000
US 2001036466	A1	01-11-2001	FR AT BR CA CN DE DE EP ES WO JP JP RU US US	2740678 A1 210963 T 9611310 A 2234820 A1 1215325 A 69618250 D1 69618250 T2 0923367 A1 2170275 T3 9717055 A1 11502867 T 3110051 B2 2157178 C2 6045814 A 6261579 B1	09-05-1997 15-01-2002 28-03-2000 15-05-1997 28-04-1999 31-01-2002 13-06-2002 23-06-1999 01-08-2002 15-05-1997 09-03-1999 20-11-2000 10-10-2000 04-04-2000 17-07-2001
EP 0968703	A	05-01-2000	FR AT CA CN DE EP JP JP KR	2779648 A1 262308 T 2274740 A1 1244388 A 69915733 D1 0968703 A1 3516610 B2 2000038310 A 2000006144 A	17-12-1999 15-04-2004 15-12-1999 16-02-2000 29-04-2004 05-01-2000 05-04-2004 08-02-2000 25-01-2000
EP 0679382	A	02-11-1995	EP JP US	0679382 A1 7252125 A 5582818 A	02-11-1995 03-10-1995 10-12-1996
US 6171602	B1	09-01-2001	AU CA EP JP	9200198 A 2269288 A1 0956315 A1 2001505954 T	22-03-1999 11-03-1999 17-11-1999 08-05-2001

Pour tout renseignement concernant cette annexe : voir Journal Officiel de l'Office européen des brevets, No.12/82

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE EUROPEENNE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET EUROPEEN NO.**

EP 03 29 2516

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche européenne visé ci-dessus.

Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du

Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

03-09-2004

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication		Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 6171602	B1		WO	9911718 A1	11-03-1999
US 5939079	A	17-08-1999	FR	2743004 A1	04-07-1997
			DE	69600353 D1	16-07-1998
			DE	69600353 T2	10-12-1998
			EP	0782881 A1	09-07-1997
			ES	2120278 T3	16-10-1998